

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/071792 A1

(51) 国際特許分類: H01R 4/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001091

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-019039 2004 年 1 月 27 日 (27.01.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎
総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1088333 東京都港区三田 1 丁目 4 番 2 8 号 Tokyo (JP).
東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo
(JP).

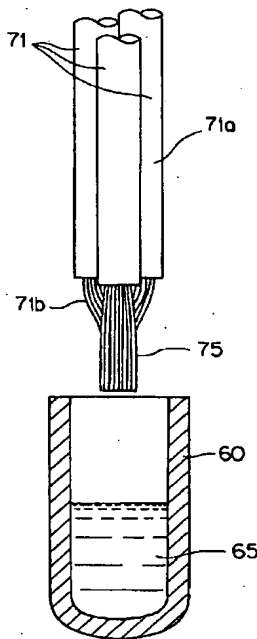
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 伸 (TAKA-
HASHI, Shin) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 大
橋 吉春 (OOHASHI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒4550027 愛
知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式
会社内 Aichi (JP). 岩崎 謙治 (IWASAKI, Kenji) [JP/JP];
〒3210954 栃木県宇都宮市元今泉 4-1 6-1 Tochigi
(JP).(74) 代理人: 瀧野 秀雄, 外 (TAKINO, Hideo et al.); 〒
1500013 東京都渋谷区恵比寿 2 丁目 3 6 番 1 3 号 広
尾 S K ビル 4 F Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有])

(54) Title: METHOD FOR WATERPROOFING CONNECTION PART OF COVERED WIRE

(54) 発明の名称: 被覆電線の接続部防水処理方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for waterproofing connection parts of covered wires which enables to surely make an electrically connected connection part of a covered wire waterproof by a simple and quick process at low cost. Specifically disclosed is a method for waterproofing connection parts of covered wires wherein a curing sealing material (65) is injected into a protective cap (60) for protecting a connection part (75) of a covered wire (71), then the connection part (75) and a covered portion (71a) near the connection part of the covered wire (71) are put in the sealing material (65), and then the sealing material (65) is cured. The sealing material (65) is a photocuring cyanoacrylate resin composition which has a viscosity of not more than 200 mPa·s at 25°C in the uncured state and a tensile elongation at break of not less than 20% after curing. The sealing material is cured by irradiation of an electromagnetic wave having a wavelength capable of curing the sealing material.

[続葉有])



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

<課題>電氣的に接続した被覆電線の接続部に簡単、迅速、低コストで、かつ、確実な防水処理を施すことができる被覆電線の接続部防水処理方法を提供する。

<解決手段>被覆電線(71)の接続部(75)を保護する保護キャップ(60)内に硬化性シール材(65)を注入したのち、該シール材(65)中に被覆電線(71)の接続部(75)及び該被覆電線の接続部付近の被覆部分(71a)を挿入し、次いで、該硬化性シール材(65)を硬化させる被覆電線の接続部防水処理方法において、硬化性シール材(65)が未硬化状態での25℃における粘度が200mPa・s以下、かつ、硬化後の引張破断伸度が20%以上である光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物であり、前記硬化処理が前記硬化性シール材に該硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波を照射することによって行われる被覆電線の接続部防水処理方法。

明 細 書

被覆電線の接続部防水処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、被覆電線の接続部防水処理方法に関し、特に自動車用ワイヤーハーネスに好適な被覆電線の接続部防水処理方法に関する。

背景技術

- [0002] 自動車の車体に引き回されているワイヤーハーネスには、被覆電線同士を分岐接続した電線接続部が数多く設けられるが、このような電氣的に接続した電線端末の接続処理部は外部に対して確実に絶縁され、かつ、防水される必要がある。そこで、従来から種々の電線接続法が提案されている。
- [0003] 例えば、実開昭63-157163号公報に開示された電線相互の接続装置によると、図4に示すように、ワイヤーハーネスA1の電線A2および電線A3の芯線同士を結線して接続部A4を形成した後、電線A2、A3の被覆と同一材料の一对の絶縁シートA5を重ね合わせるようにして前記接続部A4を包み込み、次いで該絶縁シートA5を超音波融着にて密着させることによって被覆を施している。しかしながら、該電線相互の接続装置の場合、前記接続部A4は絶縁されるが、電線とシートの隙間や電線間の隙間から絶縁シートA5内に水が入り込むことがあり、該接続部A4を確実に防水することができない。また、超音波溶着機を必要とするので、製造設備の費用が嵩むという問題がある。
- [0004] また、特開平1-189881号公報に開示された被覆電線の接続方法によると、図5(a)に示すように、一对の電線B6の芯線同士を捻り合わせて、接続部B7を形成した後、前記一对の電線B6の間にスペーサB8を挟み込む。次いで、熱収縮チューブB9の大径部B9a内に電線B6を挿入し、金属スリーブB10を保持した小径部B9b内に前記接続部B7を挿入する。そして、図5(b)に示すように、組立が完了した時点で前記金属スリーブB10をかしめて、前記接続部B7を強固に固定した後、熱収縮チューブB9を加熱して収縮させ、電線B6の表面に密着させることにより密封している。しかしながら、この被覆電線の接続方法では、熱収縮チューブ、金属スリーブ、スペーサ

等、多くの材料を必要とし、コスト高となる。また、作業工程数が多いばかりでなく、各工程毎に製造設備を必要とするため設備費用によって製造コストが高む。さらに、被覆とチューブ内面との接触抵抗が大きく、先端が金属スリーブB10端部に当たったりするので、金属スリーブB10内への接続部B7の挿入は容易ではない。

[0005] また、実開昭63-157163号公報および特開平1-189881号公報に開示された技術では、共に、一旦、水が芯線部分に入り込んでしまうと、さらに毛細管現象により芯線間の隙間から被覆内に水が侵入し、電線に流れる電流をリークさせるという問題がある。

[0006] 特開平9-55278号公報に開示された被覆電線の接続方法によると、図6に示すように、複数の電線21の被覆21aから露出した芯線21b同士が、接続部25で電氣的に接続した後、接続部25および芯線21b、芯線21b近傍の被覆21aをシアノ系接着剤に浸漬して、前記シアノ系接着剤を芯線間の隙間内に浸透させ、次いで接続部25および芯線21b、芯線21b近傍の被覆21aを絶縁部材で覆うことにより密封している。該被覆電線の接続方法の場合、芯線間の隙間にシアノ系接着剤を浸透させ、固化させることにより、芯線間の隙間から被覆内に水が侵入するのを防いでいるが、芯線21bを覆っているシアノ系接着剤硬化物が薄く、水分による加水分解を受け易いという問題がある。

[0007] また、特開平11-178142号公報に開示された電線接続部の密封方法によると、図7に示すように、複数本の電線Wの各導体末端を互いに接続して形成した電線接続部81の外側を、内壁にホットメルト接着剤83が塗布され、かつ、一端がホットメルト接着剤83により封止された熱収縮チューブ82で被覆すると共に、その熱収縮チューブ82に熱処理を施して密着させている。この電線接続部の密封方法は電線接続部を溶融したホットメルト接着剤で間隙を埋め、固化させているので、電線接続部は密封されているが、溶融状態とするとは云え、ホットメルト接着剤の流動性が低い為、電線間内側の間隙を埋めることは難しく、被覆部をはがした部分は、水の侵入を許しやすく、防水性に不安が残ると云う問題がある。

特許文献1: 実開昭63-157163号公報

特許文献2: 特開平01-189881号公報

特許文献3:特開平09-055278号公報

特許文献4:特開平11-178142号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記した従来の問題点を改善する、すなわち、電氣的に接続した被覆電線の接続部に簡単、迅速、低コストで、かつ、確実な防水処理を施すことができる被覆電線の接続部防水処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の被覆電線の接続部防水処理方法は上記課題を解決するためなされたものであって、被覆電線の接続部を保護する保護キャップ内に硬化性シール材を注入したのち、該シール材中に被覆電線の接続部及び該被覆電線の接続部付近の被覆部分を挿入し、次いで、該硬化性シール材を硬化させる被覆電線の接続部防水処理方法において、該硬化性シール材が未硬化状態での25℃における粘度が200mPa・s以下、かつ、硬化後の引張破断伸度が20%以上である光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物であり、前記硬化処理が前記硬化性シール材に該硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波を照射することによって行われることを特徴とする。
- [0010] また、本発明の被覆電線の接続部防水処理方法は上記の被覆電線の接続部防水処理方法において、上記光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物が、下記(A)、(B)及び(C)を含有し、かつ、該光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が20%以上である。
- (A) 2-シアノアクリレート
 - (B) 分子内にアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分
 - (C) 光ラジカル重合開始剤
- [0011] また、本発明の被覆電線の接続部防水処理方法は、上記の被覆電線の接続部防水処理方法において、上記保護キャップが上記電磁波を透過可能な材質からなり、かつ、上記波長の電磁波を該保護キャップの外部から該保護キャップを透過させて

上記硬化性シール材に照射する。

発明の効果

- [0012] 本発明の被覆電線の接続部防水処理方法によれば、電氣的に接続した被覆電線の接続部に簡単、迅速で生産性に優れ、低コストで、コストパフォーマンスにも優れ、かつ、確実な防水処理を施すことができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の方法により処理した電線端末の接続部を示す図である。
[図2]電線組立体を示す斜視図である。
[図3]接着剤が入った絶縁キャップに電線組立体を挿入する様子を示す図である。
[図4]実開昭63-157163号公報に開示された電線の接続方法を示す図である。
[図5]特開平1-189881号公報に開示された被覆電線の接続方法を示す図である。
[図6]特開平9-55278号公報に開示された被覆電線の接続方法を示す図である。
[図7]特開平11-178142号公報に開示された被覆電線の接続方法を示す図である。

符号の説明

- [0014] 60 保護キャップ
61 保護キャップ大径部分
62 保護キャップ小径部分
70 電線組立体
71 電線(被覆電線)
71a 被覆部分
71b 芯線
75 接続部
65 硬化性シール材
200 電線端末の接続処理部

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明において、硬化性シール材としては、光硬化性を有するシアノアクリレート系

樹脂組成物を用いる必要がある。すなわち、光硬化性を有する硬化性シール材を用いることにより、迅速、低装置コストで、確実に硬化を実施することができ、この硬化性シール材がシアノアクリレート系樹脂組成物であるために、硬化後には3次元架橋した加水分解しにくい止水壁(第一の止水壁)となる。

- [0016] さらに、被覆電線表面や接続部表面に存在する微量な水分が開始剤として機能し、それら周囲のシアノアクリレート系樹脂組成物をアニオン重合させて、第二の止水壁となるアニオン重合樹脂硬化物層を形成させるので、仮に第一の止水壁を突破した微量の水が芯線近傍に侵入したとしても、この第二の止水壁によって芯線隙間への水の浸入を完全に防止することができる。
- [0017] また、本発明において光硬化性の樹脂組成物とは光を照射することにより、ラジカル重合することができる化学反応型の樹脂組成物である。
- [0018] 本発明で使用する光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物は、硬化物の引張破断伸度が20%以上であることが必須である。硬化物の引張破断伸度はJIS K6251に準拠して作製したダンベル3号形試験片を、23℃で相対湿度(RH) 50%の環境下、引張速度10mm/分の条件での引張試験機を用いて測定した値である。
- [0019] 一般にシアノアクリレート系樹脂組成物の硬化物は硬くて脆く、硬化物の引張破断伸度は5%未満である。このような汎用されているシアノアクリレート系樹脂組成物の硬化物に冷熱衝撃を与えるとひび割れが発生してしまう。従って、このような汎用されているシアノアクリレート系樹脂組成物を用いた場合、十分な防水性能が維持できない可能性が生じるが、本発明では硬化後の引張破断伸度が20%以上である光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物を用いているで、耐冷熱衝撃性が飛躍的に向上しているため、このようなひび割れ発生が防止されていて、結果として、電線の接続部分を確実に防水処理することができる。具体的には、自動車のワイヤーハーネスに要求される耐熱性、耐寒性、耐湿熱性、耐冷熱衝撃性、耐水性および耐塩水性などの耐久性を満足することができ、信頼性の高い防水処理ができる。
- [0020] このような硬化後の引張破断伸度が20%以上である光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物は、通常のシアノアクリレート系樹脂組成物に例えば分子内にア

クリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分を配合することで達成することが出来る。

[0021] ここで、本発明で用いる光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物としては、下記(A)(C)に加え、下記(B)を含有することが望ましい。

(A) 2-シアノアクリレート

(B) 分子内にアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分

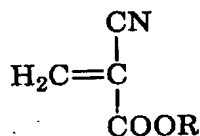
(C) 光ラジカル重合開始剤

[0022] ここで、これら各々の成分についてさらに詳細に説明する。

(A) 2-シアノアクリレートは、アニオン重合性およびラジカル重合性を有するモノマーであり、光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物の主成分となる。このような2-シアノアクリレートには、広くシアノアクリレート系瞬間接着剤の主成分として用いられているものが適用できる。好ましい2-シアノアクリレートは下記式Iで表される化合物である。

[0023] [化1]

式 I



(上式において、Rはアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、シクロアケニル基、アルキニル基又はアリール基である。)

[0024] 好ましい2-シアノアクリレートは、上記式IにおけるRが炭素数1〜8のアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、シクロアケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、好ましい具体例としては、Rがアルキル基であるメチル2-シアノアクリレート、エチル2-シアノアクリレート、n-プロピル2-シアノアクリレート、i-プロピル2-シアノアクリレート、n-ブチル2-シアノアクリレート、i-ブチル2-シアノアクリレート、n-オクチル2-シアノアクリレート等のアルキル2-シアノアクリレート類、Rが不飽和基であるアリル2-シアノアクリレート、プロパギル2-シ

アノアクリレート等のアルケニルまたはアルキニル2-シアノアクリレート類、2, 2, 2-トリフルオロエチル2-シアノアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル2-シアノアクリレート等のフルオロアルキル2-シアノアクリレート類、メトキシエチル2-シアノアクリレート、エトキシエチル2-シアノアクリレート等のアルコキシアルキル2-シアノアクリレート類が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの2-シアノアクリレートは1種類でもよく、また数種類を混合して使用してもよい。

- [0025] 本発明に用いられるさらに好ましい2-シアノアクリレートは、エチル2-シアノアクリレート、n-プロピル2-シアノアクリレート、i-プロピル2-シアノアクリレート、n-ブチル2-シアノアクリレート、i-ブチル2-シアノアクリレート、メトキシエチル2-シアノアクリレート、エトキシエチル2-シアノアクリレートである。
- [0026] 本発明に用いられる(B)分子内にアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分は、光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物の硬化物に伸びを付与することができるものであればよい。具体的には次のようなものが挙げられる。
- [0027] ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(市販品としてはアロニックスM-260:東亜合成株式会社製、NKエステルA-600、23G:新中村化学工業株式会社製等がある、以下同様)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(アロニックスM-270:東亜合成株式会社製、NKエステルAPG-700:新中村化学工業株式会社製等)、ウレタン(メタ)アクリレート(アロニックスM-1310:東亜合成株式会社製、UV3000B:日本合成化学工業株式会社製等)、ポリエステル(メタ)アクリレート(アロニックスM-6100:東亜合成株式会社製、KAYARAD HX-620:日本化薬株式会社製等)、ビスフェノールAのEO変性ジ(メタ)アクリレート(アロニックスM-210:東亜合成株式会社製等)が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの光硬化性樹脂は1種類でもよく、また数種類を混合して使用してもよい。なお、上記「(メタ)アクリレート」とは「メタクリレート」であっても「アクリレート」であっても良いことを示す(以下同じ)。
- [0028] これら光硬化性樹脂の中でもポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)

アクリレートを使用することが好ましい。

- [0029] また、硬化性シール材の硬化物を耐冷熱衝撃性の優れたものにするためには、光硬化性樹脂硬化物のガラス転移点(T_g)は 0°C 以下であることが好ましい。下限は特に限定されないが、接着性を考慮すると -50°C 以上が現実的である。
- [0030] これらの光硬化性樹脂の2-シアノアクリレートへの配合量は、両者の合計量を基準にして、光硬化性樹脂成分が1重量%以上50重量%以下が好ましく、より好ましくは10重量%以上40重量%以下である。光硬化性樹脂成分の配合量が1重量%より少ないと硬化後の硬化物に十分な伸びを付与することができない場合があり、一方50重量%を越えると樹脂組成物の粘度が上がり芯線間等の隙間に樹脂組成物が浸透しない場合があること、また瞬間接着性が遅くなる等の問題がある。
- [0031] 本発明に使用する(C)光ラジカル重合開始剤とは光照射による水素引抜きまたは開裂により(A)2-シアノアクリレートおよび(B)アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分のラジカル重合を開始させるものであって、公知のものを使用することができる。具体的には次のようなものが挙げられる。
- [0032] (1)水素引抜きタイプとしては、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン系、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル等のベンジル系、カンファーキノン等のケトン系等がある。
- [0033] (2)光開裂タイプとしては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾイン系、アセトフェノン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4- α -ブチル-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン等の α -ヒドロキシケトン系、メチルイソブチロイル-メチルホスフィンート、メチルイソブチロイル-フェニルホスフィンート、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-ジメトキシベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド)等のアシルホスフィンオキサイド系等があるが、これらに限られるものではない。これらの光ラジカル重合開始剤は1種類でもよく、また数種類を併用して使用してもよい。
- [0034] これらの光ラジカル重合開始剤の中でも α -ヒドロキシケトン系およびアシルホスフ

インオキサイド系が光硬化性の面から好ましい。これらの光ラジカル重合開始剤は(A) 2-シアノアクリレートと(B) 分子内に(メタ)アクリロイル基を2個有する光重合性樹脂成分の合計量に対して、0.01重量%以上10重量%以下、好ましくは0.1重量%以上5重量%以下含有される。

[0035] ○その他の成分

本発明に使用する光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物には、所望成分として下記に示す安定剤、重合促進剤、重合開始剤、増粘剤およびその他の添加剤が通常使用される範囲内で適宜配合されてもよい。

[0036] [安定剤]硬化性シール材の貯蔵安定性を向上させるためのもので、亜硫酸ガス、一酸化窒素、フッ化水素、スルホン化合物、 BF_3 錯体、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のアニオン重合安定剤や、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等のラジカル重合安定剤が挙げられる。

[0037] [重合促進剤]硬化性シール材のアニオン重合性を高めて接着速度を速めるためのもので、クラウンエーテル類、シラクラウンエーテル類、カリクスアレン類等が挙げられる。

[0038] [重合開始剤]硬化性シール材のラジカル重合性を高めるためのもので、ジ-tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物が添加される。

[0039] [増粘剤]本発明の光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物は25℃における粘度が200mPa・s以下であり、この範囲で電線への浸透性を調整するために増粘剤を使用することができ、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、セルロース誘導体等が挙げられる。

[0040] 上記以外にも目的に応じて、密着性付与剤、染料、香料、充填剤、架橋剤、タフナー等が添加される。これらに関しても従来公知の技術はすべて使用できる。

[0041] 本発明で使用する光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物は25℃での粘度がE型粘度計測定で200mPa・s以下であることが必要であり、好ましい粘度は100mPa・s以下である。硬化性シール材の粘度が200mPa・sより高い場合、毛細管現象による芯線間の隙間への硬化性シール材の浸透が不十分となり、また、第二の

止水壁である被覆内のアニオン重合樹脂層の厚さが薄くなるか、殆どなくなり、充分な防水効果を発現できなくなる。

[0042] 本発明による被覆電線の接続部防水処理方法について、以下、添付図面に基づいて詳細に説明する。

[0043] 図1に示した電線端末の接続処理部200においては、複数の被覆電線71の被覆部分71aから露出した芯線71b同士が、接続部75で電氣的に接続されると共に、被覆電線の接続部75及び該被覆電線71の接続部75付近の被覆部分71aが200〜500nmの電磁波を透過する絶縁性の合成樹脂からなり被覆電線の接続部を保護する、有底円筒状の保護キャップ60により覆われている。そして前記保護キャップ60と芯線71bおよび接続部75を形成する芯線71b近傍の被覆部分71aの間に満たされた硬化性シール材(光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物)65は、光照射によってラジカル重合し、厚く、強固な層を形成する。

[0044] [電線の接続方法]

このような電線端末の接続処理部200における電線の接続方法を説明する。まず、複数の電線71の端末の被覆部分71aを取り除いて、各々の芯線71bを露出させた後、先端がほぼ揃うようにそれぞれ電線71を互いに沿わせる。そしてそれぞれの電線71の芯線71bを互いに密着させた状態で溶着もしくは、圧着することにより、芯線71bを互いに電氣的に接続した接続部75を形成し、図2に示すような電線組立体70を製造する。

[0045] [硬化性シール材への浸漬方法、芯線間の隙間および電線間シール方法]

次に、図3に示したように、内部に予め硬化性シール材65を注入した有底筒状の保護キャップ60内の硬化性シール材65に前記電線組立体70の端末部分を挿入し、接続部75および芯線71bのみならず、芯線71b近傍の被覆部分71aを前記硬化性シール材65に浸漬させる。ここで、芯線71b近傍の被覆部分71aとは通常、被覆部3mm以上20mm以下を意味する。被覆部分が短すぎると防水信頼性が低くなるおそれがあり、長すぎると処理部が大きくなりすぎて例えばワイヤーハーネスの場合には取り扱い性が悪くなると共に、材料の無駄が多くなる。前記硬化性シール材65の層は、比較的厚く、アニオン重合による短時間硬化は起こらないので、前記電線組立

体70の末端部分の挿入は容易にでき、また未硬化状態での25℃における粘度が200mPa・s以下の硬化性シール材65を用いているため毛細管現象による芯線間の隙間への浸透速度は速く、前記電線組立体70の末端部分挿入、数秒後には、硬化性シール材65の芯線間隙間への浸透は十分に達成されることになる。浸透した硬化性シール材65の芯線表面に接触した部分は芯線の表面に存在する水分を開始剤としてアニオン重合して芯線に密着して、防水シール材(シール層)として機能する。また、電線間に浸透し、回り込み、保護キャップ60外部からの光が当たらない部分の硬化性シール材65も被覆部分71a表面に存在する水分を開始剤としてアニオン重合して硬化し、電線間の防水シール材(シール層)として機能する。

[0046] [硬化性シール材の光硬化方法とシール方法]

前記電線組立体70の末端挿入部分と保護キャップ60との間に充填されている硬化性シール材65の未硬化部分は、保護キャップ外側から硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波として、例えば可視光あるいは紫外線あるいは両者を照射することにより、容易にラジカル重合させることができ、接続部75、芯線71b及び芯線71b(接続部75)近傍の被覆部分71aの、光照射が可能な部分の光硬化を短時間で達成することができる。

[0047] [電磁波照射源と硬化に必要な量]

本発明に用いられる電磁波照射の源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。電磁波は用いる硬化性シール材を硬化可能な波長のものである必要があるが、通常200〜500nmの紫外線および可視光である。硬化性シール材の光硬化に必要な保護キャップ60を透過する光量は用いる硬化性シール材に配合される光重合開始剤の種類と量の影響を受けるため、限定できないが、通常100mJ/cm²以上、特に200mJ/cm²以上10000mJ/cm²以下とするのが好ましい。

[0048] [保護キャップ]

保護キャップの材質は、絶縁性であり、かつ、用いる硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波、通常200nm以上500nm以下の電磁波を透過するものであれば良く、具体的には、軟質塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、シリコン、ア

クリル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリ四フッ化エチレン等の樹脂を挙げることができるが、これらに限られることはない。

[0049] 保護キャップの形状は、電氣的、機械的又は化学的な衝撃から被覆電線の接続部を保護できるものであれば制限はなく、例えば有底筒状、コーン状、升状等があり、開口部及び凹部の形状については被覆電線の接続部を挿入し易くするために任意の形状とすることができる。

[0050] なお、電磁波を保護キャップを透過させて供給させるのではなく、それ以外の方法により硬化性シール材に電磁波を供給させる場合、例えば被覆電線の接続部とともに光ファイバを硬化性シール材内に導入して、この光ファイバを導光手段として硬化性シール材に電磁波を供給する場合などでは、保護キャップは用いる硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波を透過できない材質を用いることができる。なお、この場合、光ファイバは硬化性シール材の硬化後に適当な箇所 で切断してもよい。

[0051] 以上のように、本発明は低粘度で、比較的伸び性のある光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物を入れた保護キャップに被覆電線の接続処理部を挿入して浸漬した後、電磁波照射する簡単なものであり、電氣的に接続した被覆電線の接続部に極めて簡単、迅速、低コストで、かつ、確実な防水処理を施すことができる。

実施例

[0052] 以下、実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。なお、各実施例および比較例における性能評価は以下の方法に従った。

<保護キャップ>

軟質塩化ビニル樹脂製、厚み：1mm

<電線組立体>

被覆電線10本の一方の末端で芯線を圧着接続して形成した電線組立体

[0053] <光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物>

表1及び表2に示される組成の硬化性シール材を調製し、それぞれの特性を下記のようにして評価した。なお、比較のため表3に示される組成の硬化性シール材についても同様に検討を行った。

[0054] [粘度] E型粘度計を使用し、25℃における粘度を測定した。

- [0055] [セットタイム] JIS K 6861に準拠して、銅のテストピースを用い、所定の接着強さに達する時間をセットタイムとした。
- [0056] [光硬化性] アイグラフィックス株式会社製コンベア型光照射器(メタルハライドランプ1500W)を用いて、厚み2mmを硬化させるのに必要な積算光量を測定した。なお、光量の測定は、ウシオ電機株式会社製の波長365nmに中心受光を有する受光器UVD-C365および積算光量計UIT-150を用いて行った。
- [0057] [引張破断伸度] 硬化物の引張破断伸度はJIS K6251に準拠して作製したダンベル3号形試験片(厚み2mm)について、23℃、RH50%の環境下、引張速度:10 mm/minの条件で引張試験機を用いて測定した。
- [0058] [硬化性シール材吸い上げ高さ] 保護キャップに硬化性シール材1gをスポイトで注入し、そこに電線組立体を挿入し、アイグラフィックス製 光照射器(高圧水銀灯600 W)を用いて、保護キャップを挟んだ両側から光照射(積算光量:6000mJ/cm²)した。このように防水処理した電線の絶縁体部分を24時間後に切り開き、硬化性シール材の吸い上げ高さを測定した。
- [0059] [耐冷熱衝撃性] 前記と同様に防水処理した電線について冷熱衝撃試験を行い、硬化性シール材に亀裂が発生するまでのサイクル数を測定した。
試験条件: 温条件: 100℃、60分。 冷条件: -40℃、60分
- [0060] なお、表1中の略号は次の化合物を示す(但し、括弧内のTgは、化合物の硬化物に関するガラス転移温度を示す)。
- [0061] M-1310: ポリオールウレタンジアクリレート(Tg: -25℃)、HX-620: ポリエステルジアクリレート(Tg: -8℃)、M-225(Tg: -8℃)及びM-270(Tg: -32℃): ポリプロピレングリコールジアクリレート、M-260: ポリエチレングリコールジアクリレート(Tg: -34℃)、M-220: トリプロピレングリコールジアクリレート(Tg: 90℃)、DPHA: ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート(Tg: >250℃)。
- [0062] Irg819: ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、Irg180: 0: 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンとビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドとの重量比で75: 25の混合物、DC1173: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、Irg184: 1-ヒドロ

キシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン。PMMA:ポリメチルメタクリレート。

[0063] [表1]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|----------------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 成分 (配合量 (wt%)) | (A)2-シアノアクリレート | i-ブチル(50) | i-ブチル(70) | i-ブチル(90) | i-ブチル(70) | i-ブチル(70) |
| | (B)光重合性樹脂 | M-1310(50) | M-1310(30) | M-1310(10) | HX-620(30) | HX-620(30) |
| | (C)光ラジカル重合開始剤 | Irg819(3) | Irg819(3) | Irg819(3) | Irg819(3) | Irg819(3) |
| | 増粘剤 | | | | | PMMA(3) |
| 評価 | 粘度 | 30 | 13 | 10 | 10 | 140 |
| | セットタイム | 90 | 10 | 5 | 10 | 20 |
| | 光硬化性 | 4000 | 4000 | 6000 | 4000 | 4000 |
| | 引張破断伸度 | 120 | 105 | 35 | 40 | 20 |
| | 電線吸い上げ高さ | 15 | 30 | 30 | 30 | 5 |
| | 耐冷熱衝撃性 | >1000 | >1000 | 600 | 600 | 300 |
| | サイクル数 | | | | | |

[0064] [表2]

| | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|----------------------|-----------------|-----------|------------|-----------|-------------|
| 成分 (配合量 (wt%)) | (A) 2-シアノアクリレート | i-ブチル(70) | i-ブチル(70) | i-ブチル(70) | エトキシエチル(70) |
| | (B) 光重合性樹脂 | M-225(30) | M-260(30) | M-270(30) | HX-620(30) |
| | (C) 光ラジカル重合開始剤 | Irg819(3) | Irg1800(3) | Irg819(2) | Irg819(2) |
| | 増粘剤 | | | DC1173(2) | Irg184(2) |
| 評価 | 粘度 | 6 | 10 | 8 | 18 |
| | セットタイム | 10 | 20 | 10 | 5 |
| | 光硬化性 | 4000 | 4000 | 6000 | 6000 |
| | 引張破断伸度 | 28 | 80 | 78 | 58 |
| | 電線吸い上げ高さ | 35 | 30 | 30 | 30 |
| | 耐冷熱衝撃性 | 100 | >1000 | >1000 | >1000 |
| | | | | | サイクル数 |

[0065] [表3]

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------------------|----------------|-----------|-----------|------------|-------------|
| 成分 (配合量 (wt%)) | (A)2-シアノアクリレート | イブチル(70) | イブチル(70) | イブチル(70) | エチル(100) |
| | (B)光重合性樹脂 | M-220(30) | DPHA(30) | HX-620(30) | |
| | (C)光ラジカル重合開始剤 | Irg819(3) | Irg819(3) | Irg819(3) | |
| | 増粘剤 | | | PMMA(5) | |
| | 光アニオン重合開始剤 | | | | エチルフェロセン(5) |
| 評価 | 粘度 | 5 | 10 | 550 | 2 |
| | セットタイム | 10 | 10 | 30 | 3 |
| | 光硬化性 | 4000 | 2000 | — | 2000 |
| | 引張破断伸度 | 5 | 0 | — | 3 |
| | 電線吸い上げ高さ | 35 | 30 | 0 | 35 |
| | 耐冷熱衝撃性 | 0 | 0 | — | 0 |
| | サイクル数 | | | | |

表中「—」は評価していないことを示す。

[0066] 上記表1〜3より、本発明で用いる光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物は粘度が200mPa・s以下、引張破断伸度が20%以上の範囲であり、このような光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物ではすべて、生産性に関するセットタイムが180秒以下であって、そのため良好な生産性を確保することができると判断され、また光硬化性も比較的低コスト装置であっても良好な生産性を確保するのに

必要な $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であり、また、十分な防水性が得られる電線吸い上げ高さである5mm以上を満足し、さらに、長期使用時の耐環境変化あるいは耐衝撃性の目安である耐冷熱衝撃性において必要であるとされる100回以上の耐性を有していることが判る。

- [0067] また、上記本願発明の実施例に係る接続部を自動車用ワイヤーハーネスに応用し、実際の自動車で生じると考えられる環境下でのテストを行ったところ、本発明の実施例に係る接続部では十分な防水性が維持されることが確認された。

産業上の利用可能性

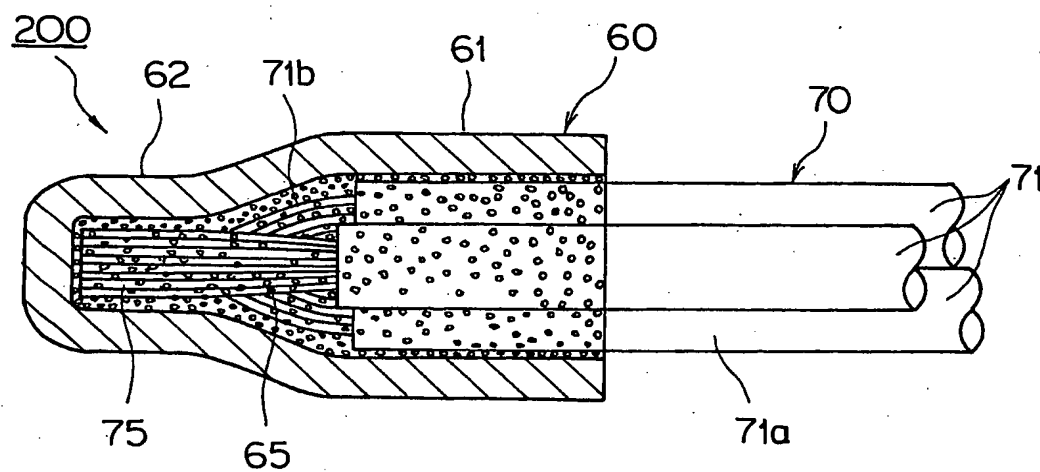
- [0068] 本発明は、自動車用ワイヤーハーネスなどに用い得る、電氣的に接続した被覆電線の接続部に簡単、迅速、低コストで、かつ、確実な防水処理を施すことができる。

本発明によって、絶縁部材内部への水分侵入が抑えられる為、芯線の腐食や被覆内部への水分侵入による電線に流れる電流リークが起こらなくなり、耐水、耐塩水に対する信頼性が向上する。

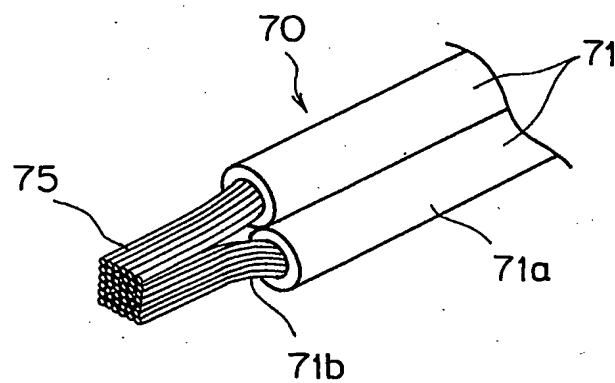
請求の範囲

- [1] 被覆電線の接続部を保護する保護キャップ内に硬化性シール材を注入したのち、該シール材中に被覆電線の接続部及び該被覆電線の接続部付近の被覆部分を挿入し、次いで、該硬化性シール材を硬化させる被覆電線の接続部防水処理方法において、
- 該硬化性シール材が未硬化状態での25℃における粘度が200mPa・s以下、かつ、硬化後の引張破断伸度が20%以上である光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物であり、
- 前記硬化処理が前記硬化性シール材に該硬化性シール材を硬化可能な波長の電磁波を照射することによって行われることを特徴とする被覆電線の接続部防水処理方法。
- [2] 上記光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物が、下記(A)、(B)及び(C)を含有し、かつ、該光硬化性を有するシアノアクリレート系樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が20%以上であることを特徴とする請求項1記載の被覆電線の接続部防水処理方法。
- (A) 2-シアノアクリレート
- (B) 分子内にアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を2つ有する光重合性樹脂成分
- (C) 光ラジカル重合開始剤
- [3] 上記保護キャップが上記電磁波を透過可能な材質からなり、かつ、上記波長の電磁波を該保護キャップの外部から該保護キャップを透過させて上記硬化性シール材に照射することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の被覆電線の接続部防水処理方法。

【図 1】

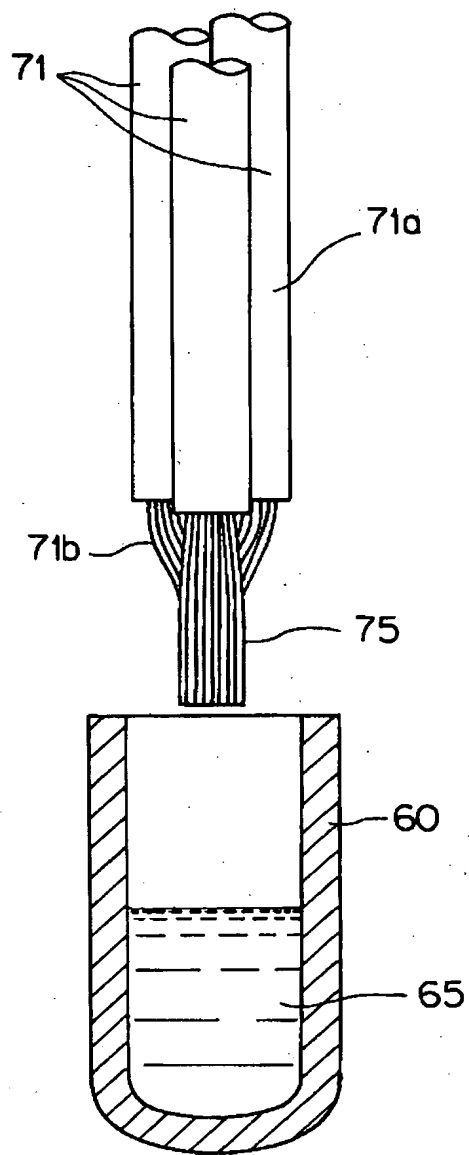


【図 2】

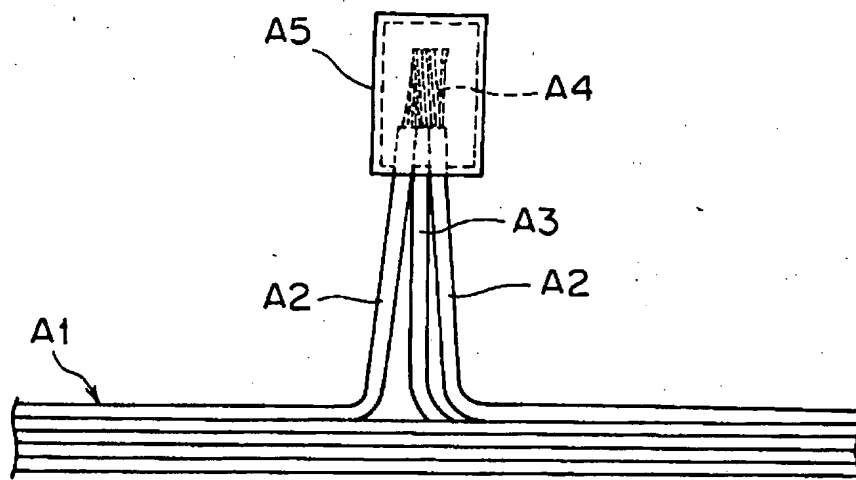


差替え用紙 (規則26)

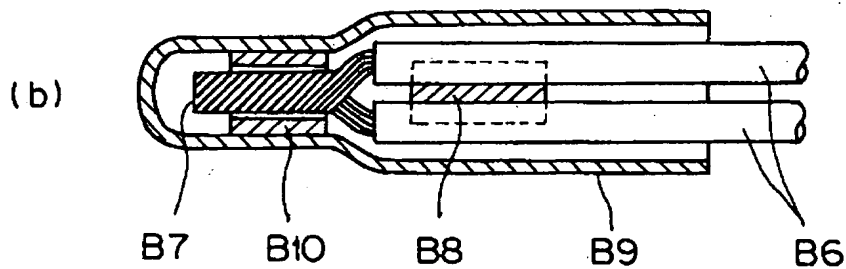
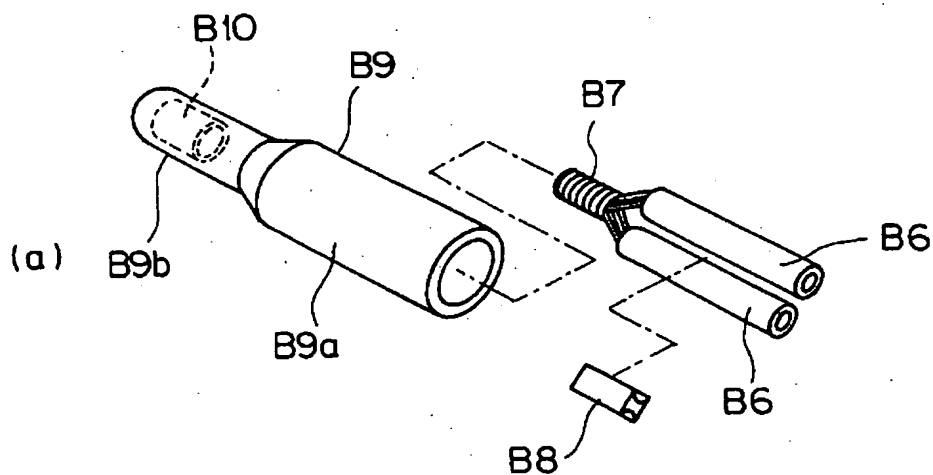
[図3]



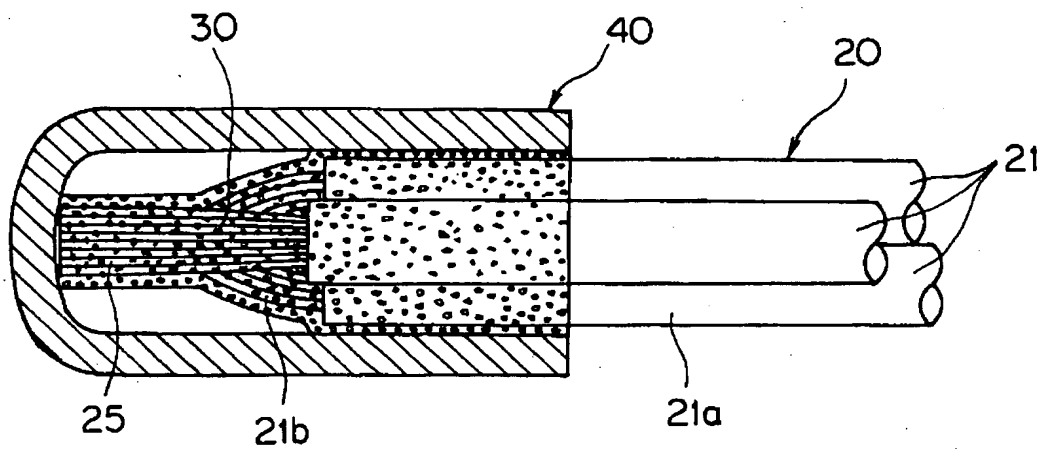
[図4]



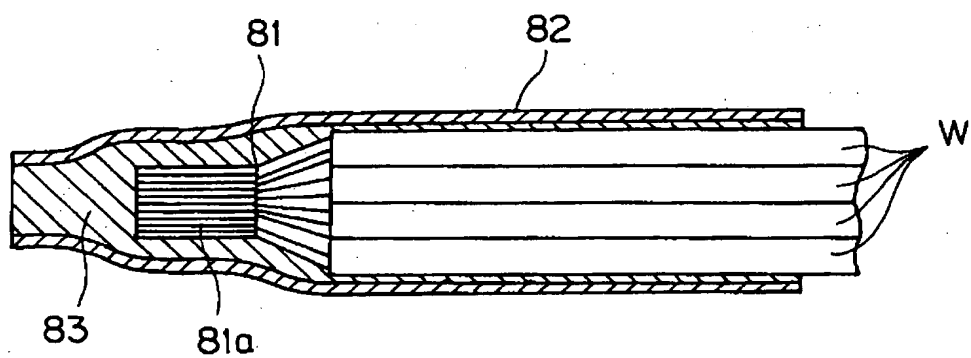
[図5]



[[図6]]



[[図7]]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ H01R4/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ H01R4/22Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 10-243539 A (Yazaki Corp.), 11 September, 1998 (11.09.98), Full text; all drawings (Family: none) | 1-3 |
| Y | JP 1-154473 A (Three Bond Co., Ltd.), 16 June, 1989 (16.06.89), Full text; all drawings (Family: none) | 1-3 |
| Y | JP 63-124384 A (Yazaki Corp.), 27 May, 1988 (27.05.88), Full text; all drawings & GB 2198893 A & US 4814028 A & DE 3738099 A1 | 1-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2005 (06.05.05)Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 9-118839 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), Full text; all drawings (Family: none) | 1-3 |
| Y | JP 2003-257513 A (Yazaki Corp.), 12 September, 2003 (12.09.03), Full text; all drawings (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 2002-322220 A (Three Bond Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Full text; all drawings (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 11-233175 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 27 August, 1999 (27.08.99), Par. Nos. [0015], [0021] & EP 938159 A1 & US 6107573 A | 1-3 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01R4/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01R4/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 10-243539 A (矢崎総業株式会社) 1998.09.11, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-3 |
| Y | JP 1-154473 A (株式会社スリーボン) 1989.06.16, 全文, 全図 (フ ァミリーなし) | 1-3 |
| Y | JP 63-124384 A (矢崎総業株式会社) 1988.05.27, 全文, 全図 & GB 2198893 A & US 4814028 A & DE 3738099 A1 | 1-3 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 孝明

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

3K

9337